

"Ciencia y Tecnología", Año 11, Nº 4, 2015, 23-38

Síntesis de aroiltiuretanos derivados de los ácidos isoftálico y tereftálico de potencial aplicación en hidrometalurgia de menor impacto ambiental

Mario Alva – Astudillo¹; Segundo Saldaña – Saavedra²

¹Departamento de Química, Universidad Nacional de Trujillo Av. Juan Pablo II s/n, Trujillo, Perú.
m_alva@yahoo.com,

²Departamento de Química, Universidad Nacional de Trujillo, Av. Juan Pablo II s/n, Trujillo, Perú.
juan_c30_31@hotmail.com

Recibido: 27-10-2015

Aceptado: 18-01-2016

RESUMEN

El presente trabajo comprende la síntesis de una serie de aroiltiuretanos a partir de ácidos carboxílicos aromáticos y compuestos hidroxilados. Como materiales de partida se utilizaron los ácidos, isoftálico y tereftálico y como compuestos hidroxilados se emplearon 2-metilpropan-1-ol, pentan-1-ol, fenol, *o*-nitrofenol, *p*-nitrofenol y α -naftol. La ruta sintética comprende la transformación sucesiva de los ácidos aromáticos en sus cloruros de acilo y acilisotiocianatos. Los aroiltiuretanos fueron obtenidos con rendimientos entre 60,6 y 4,6 %, mediante ataque nucleofílico de los compuestos hidroxilados sobre los acilisotiocianatos. La caracterización estructural de los productos fue realizada mediante sus puntos de fusión, solubilidades, y espectroscopia de infrarrojo. Se realizaron ensayos de lixiviación de soluciones de oro con los compuestos sintetizados, a diferentes valores de pH. La concentración del metal fue determinada mediante absorción atómica. Los mejores resultados de lixiviación se dan a valores de pH entre 1 y 2 y muestran que la capacidad de extracción de los productos es inferior a la del cianuro de sodio.

Palabras clave: aroiltiuretanos, ácidos aromáticos, hidrometalurgia, lixiviación

ABSTRACT

This research work deals with the synthesis of a series of aroiltiurethanes from aromatic carboxylic acids and hydroxylated compounds. Isophthalic and terephthalic acids were used as starting materials and 2-metil-propan-1-ol, pentan-1-ol, phenol, *o*-nitrophenol, *p*-nitrophenol and α -naphthol were employed as hydroxylated compounds. The synthetic route involved the successive transformation of the aromatic acids into their acyl chlorides and acylisotiocyanates. The aroiltiurethanes were obtained with yields between 60.6 and 4.6%, by nucleophilic attack of the hydroxylated compounds on the acylisotiocyanates. The structural characterization of the products was carried out by their melting points, solubilities, and infrared spectroscopy. Leaching tests of gold solutions with the synthesized compounds, at different pH values, were conducted. Metal concentration was determined by atomic absorption. The best leaching results occurred at pH values between 1 and 2, and showed that the extraction capacity of the products is lower than that of sodium cyanide.

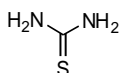
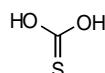
Keywords: aroiltiurethanes, aromatic acids, hydrometallurgy, y leaching.

I. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el cianuro de sodio es el agente lixivante más ampliamente usado en la hidrometalurgia de metales preciosos tales como el oro y la plata, debido a su bajo costo y simplicidad química. Su mayor desventaja es su alta toxicidad, que lo hace muchas veces incompatible con normas ambientales a las cuales están siendo sometidas las plantas mineras en todo el mundo (John y Iain, 1993:53).

Como una alternativa menos contaminante que el cianuro de sodio, el uso de tiocianato de sodio podría ser de aplicación industrial, ya que los resultados son parecidos a los del cianuro. Sin embargo, aunque su empleo implica mayor cantidad de agente lixiviante, tiene mejores características medioambientales, comparadas con las del cianuro, obteniéndose inclusive 10% más de recuperación de oro que con el cianuro, a pH 1 – 3 (Olaya, 2007:20-27).

En la lixiviación de minerales de oro también se ha utilizado tiourea, **1**, la cual es un derivado nitrogenado del ácido tiocarbónico, **2**, que puede ser considerada como su diamida. En relación a su aplicación en la extracción de oro, la tiourea presenta la ventaja de poseer una estructura relativamente simple, en comparación con los hidrogeles, resinas y polímeros.

**1****2**

De otro lado, la tiourea ofrece ventajas en su aplicación en fase líquida a pH 2, luego el oro se recupera con carbón activo (Gönen, N. *et. al*, 2006). Para la lixiviación de oro realizada con soluciones ácidas de tiourea, manteniendo idénticas las condiciones en todo el experimento, se logró un 16,4% de recuperación de oro del mineral bruto. En cambio, se logra 96,2% de extracción de minerales previamente tostados y 98 % para una ley de cabeza de 1,4 g/Ton (Murthy, *et. al*, 2003). La lixiviación de mineral de oro con tiourea tiene muchas ventajas sobre el proceso de cianuración, incluyendo alta velocidad de lixiviación. Su utilización no está restringida por factores de toxicidad; además de que las soluciones de tiourea se usan en medio ácido directamente a pH 1,35 (Örgül y Atalay, 2002:71-77).

Una concentración de tiourea de 10 g/L, asegura una extracción de oro de 89% en un tiempo de lixiviación de 72 horas (Lacoste-Bouchet *et al.*, 1998: 189, 203).

Los ejemplos anteriores se fundamentan en la formación de compuestos de coordinación entre el oro y el cianuro, tiocianato, hidrogeles, resinas, polímeros y tiourea. La química de coordinación, con el empleo de nuevos ligandos se presenta como una alternativa para la extracción de metales de soluciones acuosas. Se conoce que los compuestos 1,3-dicarbonílicos forman compuestos de coordinación con cationes de diferentes metales de transición. En la Universidad Nacional de Trujillo, se ha realizado algunos trabajos de formación de compuestos de coordinación con compuestos de este tipo: por ejemplo, se ha reportado la síntesis de la 1,3-difenil-propano-1,3-diona, **3**, y la 1,3-bis-(*p*-nitrofenil)-propano-1,3-diona, **4**, y su aplicación en la formación de los complejos de zinc **5** y **6**, tal como se muestra en la Fig. 1 (Sabana, 1998).

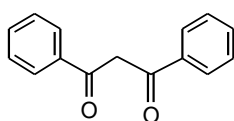
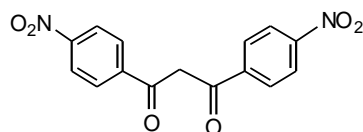
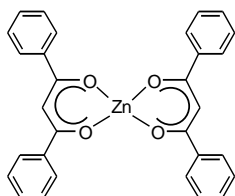
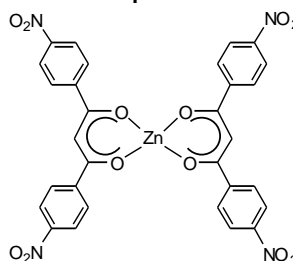
**3****4****5****6**

Fig. 1. Estructura de la 1,3-difenil-propano-1,3-diona, **3**, y 1,3-bis-(*p*-nitrofenil)-propano-1,3-diona, **4**, y sus complejos de zinc **5** y **6**

Los ligandos del tipo benzoiltiourea poseen átomos de nitrógeno, oxígeno y azufre que les permiten coordinarse en forma multidentada, pudiendo de esta forma estabilizar adecuadamente a los complejos metálicos en los que participan. El grado de dicha estabilización depende de muchos factores, entre los que destaca la acertada adecuación geométrica de los orbitales donantes de los ligandos a los orbitales de valencia del átomo metálico. Un ligando multidentado se coordinará mejor a un metal y por lo tanto, formará un complejo más estable cuando el tamaño del metal se adapte a la mejor posición del ligando. Por lo tanto, no todos los metales se coordinarán de la misma forma y con el mismo grado de intensidad a un ligando multidentado. Este hecho tiene como consecuencia que si el ligando está adecuadamente diseñado pueda formar complejos muy estables con un metal con preferencias respecto a otros, y con solo uno de sus posibles estados de oxidación. Esta propiedad hace que los ligandos quelantes se hayan aplicado con profusión en la extracción selectiva de metales (oro frente a plata, por ejemplo). (Angulo, *et al.*, 1995).

En la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Angulo *et al.* (1995) han reportado la síntesis de 1-fenil-benzoiltiourea, **7**, 1-(*p*-nitrofenil)-3-benzoiltiourea, **8**, y 1-*o*-nitrofenil-3-benzoiltiourea, **9**, y la preparación de sus respectivos complejos de cobre **10** – **13**, cuyas fórmulas estructurales se muestran en la Fig. 2.

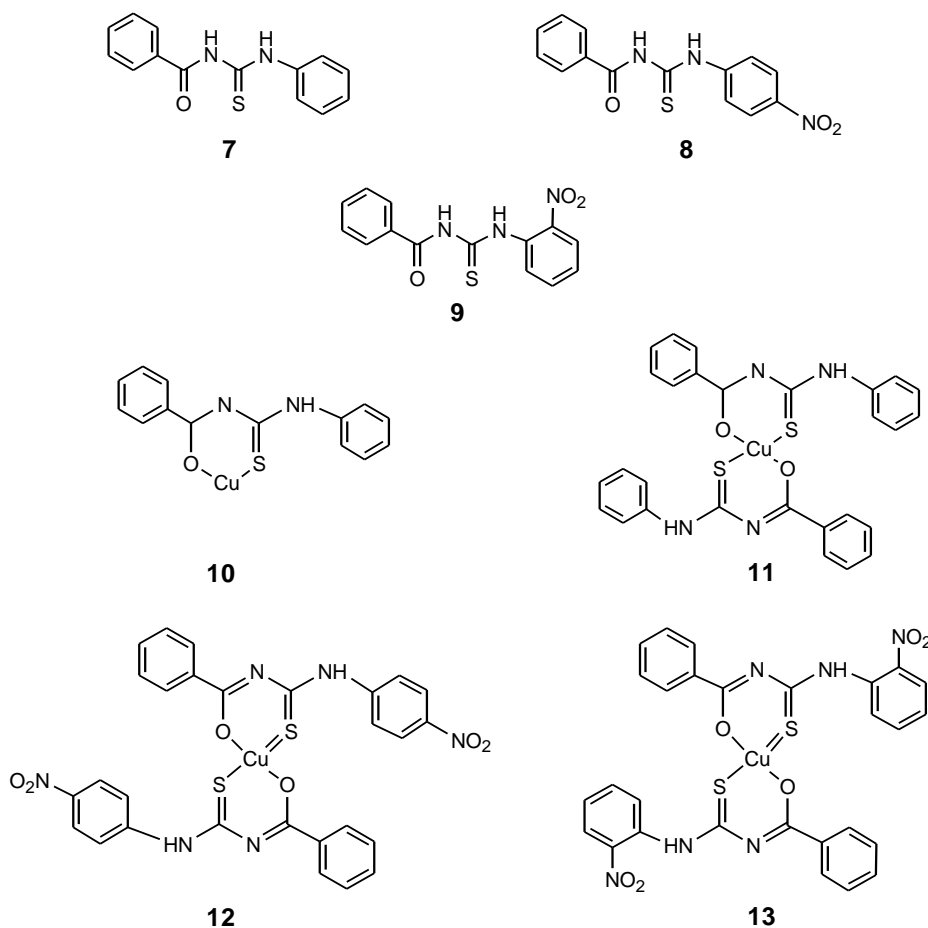


Fig. 2. Estructuras de la 1-fenil-benzoiltiourea, **7**, 1-(*p*-nitrofenil)-3-benzoiltiourea, **8** y 1-*o*-nitrofenil-3-benzoiltiourea, **9** y sus complejos de cobre **10** – **13**

Similarmente, se ha informado la obtención de las benzoiltioureas disustituidas **14** y **15**, y sus respectivos complejos de cobre (Anaya, 1996). Así mismo, el grupo de investigación en síntesis orgánica de la Universidad Nacional de Trujillo reportó la preparación de una serie de benzoiltiouretanos, **17**, formados mediante reacción entre el isotiocianato de benzoilo, **16** y diferentes compuestos hidroxilados, tal como se muestra en la Fig. 3 (Ascoy y Esquivel, 2005:38).

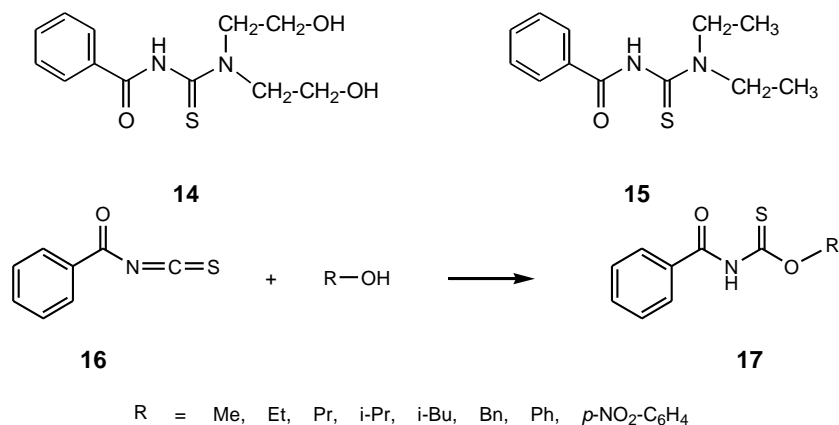


Fig. 3. Estructuras de las benzoiltiureas, **14** y **15** e isotiocanato de benzoilo, **16** y benzoiltiuretanos, **17**

Ascoy y Esquivel (2005:38) realizaron la síntesis de complejos de cobre (II) de los aciltiuretanos, obteniendo, entre otros, los compuestos **18** a **20**, cuyas fórmulas estructurales se muestran en la Fig 4.

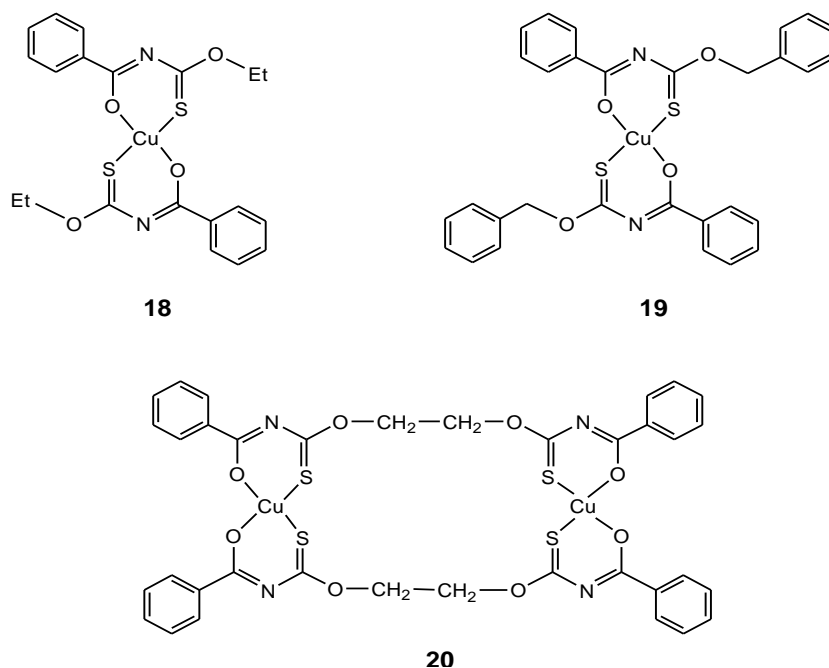
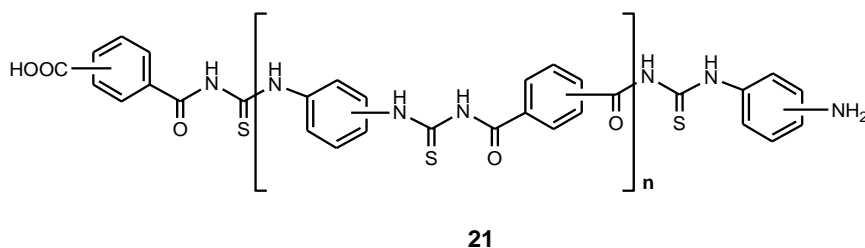
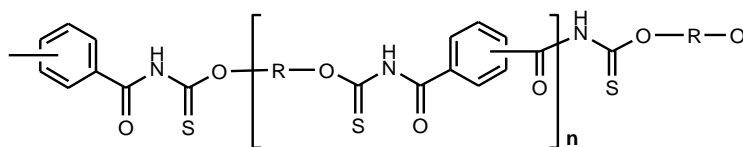


Fig. 4. Estructuras de los complejos de cobre (II) de los aciltiuretanos, **18-20**

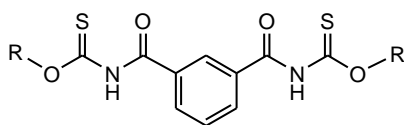
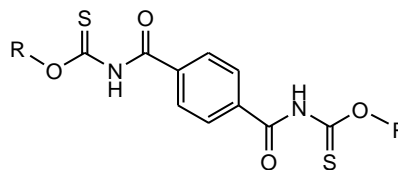
El grupo de investigación en síntesis de la Universidad Nacional de Trujillo ha estudiado la capacidad para lixiviar minerales de oro con polímeros derivados del ácido tiocianico. En la Fig. 5 se muestra las estructuras de las poliaciltiureas derivadas de los ácidos isoftálico y tereftálico del tipo **21**, mediante la adición de diaminas a diisotiocianatos (Acevedo, 2006). Así mismo, se ha realizado la síntesis de dos series de poliaciltiuretanos del tipo **22**, mediante adición de dioles y difenoles a los diisotiocianatos de isoftaloilo y tereftaloilo (Quilcat, 2007: 51,52).



**22****Fig. 5.** Estructuras de las poliaciltioureas, **21** y poliaciltiouretanos, **22**

Se ha investigado la potencialidad de los polímeros de tioureas y tiouretanos para lixiviar oro, pero no se ha considerado hasta la fecha la capacidad de sus monómeros para formar compuestos de coordinación y para lixiviar metales preciosos. Al comparar la capacidad de lixiviación de oro de los polímeros del tipo **21** y **22** con la de la tiourea no sustituida, se observa que esta última es más activa. (Quilcat, 2007: 51,52). Análogamente, es posible que los tiouretanos monoméricos, al carecer de las restricciones conformacionales y estéricas de los polímeros, pudieran presentar una mayor capacidad para generar compuestos de coordinación y mayor eficiencia en la lixiviación del oro. Sin embargo, no se conoce hasta la fecha reportes sobre la síntesis ni aplicaciones industriales de los aroiltiouretanos con el azufre reemplazando al oxígeno del doble enlace, tales como las especies químicas, **23** ó **24**.

El propósito del presente trabajo fue la síntesis de aciltiouretanos derivados de los ácidos isoftálico y tereftálico análogos a **23** y **24** e investigar su capacidad de formar compuestos de coordinación y su posible aplicación hidrometalúrgica de menor impacto ambiental.

**23****24**

II. MATERIAL Y MÉTODOS

2.1. Material

2.1.1. Objeto de estudio

La síntesis de aroiltiouretanos para su uso como agente quelatante se realizó a partir de los ácidos isoftálico y tereftálico, utilizando como compuestos hidroxilados alcohol isobutílico, pentan-1-ol, fenol, *o*-nitrofenol, *p*-nitro-fenol y α -naftol. Como solvente se usó, acetona anhidra.

2.1.2. Instrumentos

- Equipo Fisher para medir el punto de fusión.
- Espectrofotómetro FT- IR Perkin Elmer Spectrum One.
- Espectrómetro de absorción atómica Analyst 300A Perkin Elmer.

2.2. Métodos

2.2.1. Síntesis de dicloruros de tereftaloilo, **26**, e isoftaloilo, **28**

En la Fig. 6 se muestran las ecuaciones químicas para la obtención del cloruro de tereftaloilo, **26** e isoftaloilo, **28**, cuya preparación es como sigue. En un balón 250 mL, equipado con refrigerante a reflujo, tubo desecante de cloruro de calcio y trampa para absorción del cloruro de hidrógeno, se colocaron 10 g (0,06 mol) del ácido aromático dicarboxílico y 29,94 g (0,144 mol) de pentacloruro de fósforo. Los reactantes se calentaron en baño maría hasta el inicio de la reacción y luego hasta que

concluyó el desprendimiento del cloruro de hidrógeno. Terminada la reacción, se separó el oxiclورو de fósforo por destilación a presión ambiental (p.e. = 105° C). Finalmente, se purificó el producto por destilación al vacío.

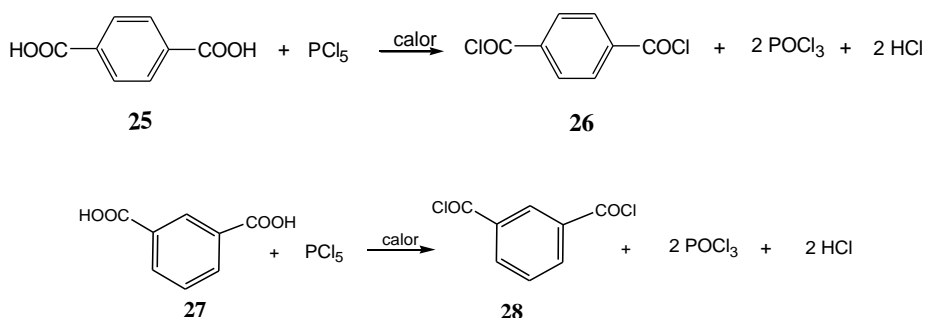


Fig. 6. Obtención de los dicloruros de tereftaloilo, **26** e isoftaloilo, **28**

2.2.2. Obtención de diisotiocianatos de tereftaloilo, **29** e isoftaloilo, **30**

En la Fig. 7 se presentan las reacciones químicas para la obtención de los compuestos, **29** y **30**. En un balón de tres bocas de 100 mL equipado con refrigerante a reflujo, agitador magnético y embudo cuentagotas, se disolvieron 1,7 g (0,022 mol) de NH_4NCS en 10 mL de acetona seca. A través del embudo cuentagotas se adicionó, con agitación 2,82 g (0,02 mol) del respectivo cloruro de ácido. Después que la adición terminó, la mezcla fue calentada a reflujo durante 5 minutos.

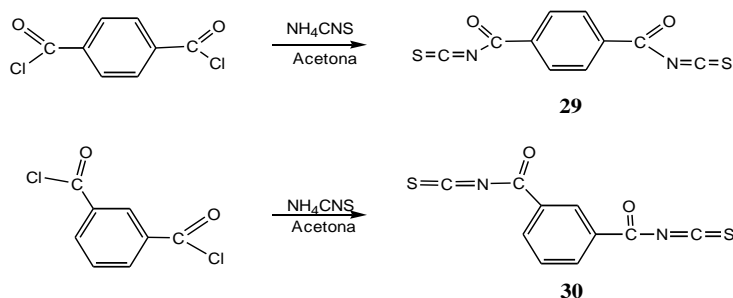
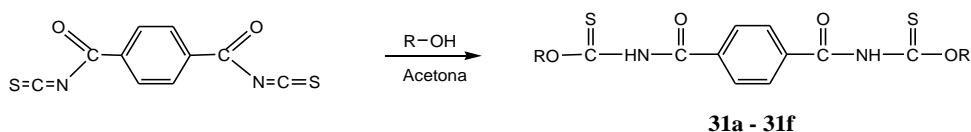


Fig. 7 Obtención de los isotiocianatos de tereftaloilo, **29** e isoftaloilo, **30**

2.2.3. Síntesis de aroiltiouretanos

Sobre una solución de 0,02 mol del correspondiente diisotiocianato en acetona seca se adicionó una solución de 0,02 mol del compuesto hidroxilado (2-metil-propan-1-ol, pentan-1-ol, fenol, *o*-nitro-fenol, *p*-nitro-fenol y α -naftol) en 20 mL de acetona anhidra, tal que la solución mantuvo un reflujo moderado. Al finalizar la reacción exotérmica, la mezcla se hirvió durante 1 hora. Luego, se dejó enfriar la solución y se vertió cuidadosamente sobre 0,5 L de agua. El aroiltiouretano se separó como un precipitado amarillo, que fue aislado por filtración, cuyas reacciones químicas se observan en la Fig. 8 (Ascoy y Esquivel, 2005).



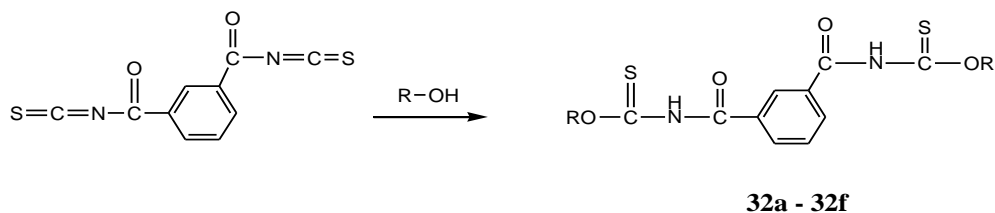


Fig. 8. Obtención de los aroiltiouretanos, **31a – f** y **32a – f**

2.2.4. Espectroscopía Infrarroja

Los espectros de infrarrojo fueron registrados en un espectrofotómetro FT-IR Perkin Elmer Spectrum One, tomando una pequeña muestra de aroiltiouretano, que fue finamente molido en mortero de ágata usando nujol como agente dispersante.

2.2.5. Ensayos hidrometalúrgicos

Se preparó una suspensión de oro a 2 577 ppm para la lixiviación con cada aciltiouretano a pH 1, 2 y 3. Para tal efecto, se dispuso de una batería de tres agitadores magnéticos por cada agente quelatante. Se colocó 250 mL de suspensión en un vaso precipitación de 600 mL, se adicionó 30 mg de aroiltiouretano ajustando los valores de pH adicionando ácido sulfúrico concentrado o solución de cal, luego se continuó con agitación constante. La toma de muestras de la solución lixivante se inició a las dos horas de comenzar la lixiviación y después cada cuatro horas por un tiempo de 28 horas. Se tomó 10 mL de solución lixivante, cada vez, las cuales se analizaron por absorción atómica en un equipo Analyst 300 A Perkin Elmer.

III. RESULTADOS

3.1. Preparación de dicloruro de tereftaloilo, **26**, y dicloruro de isoftaloilo, **28**

Los dicloruros de tereftaloilo e isoftaloilo, se obtuvieron haciendo reaccionar ácido terfáltico y ácido isoftáltico con pentacloruro de fósforo, de acuerdo al método descrito en la sección 2.2.1. Como agente halogenante se escogió el pentacloruro de fósforo debido a su mayor reactividad, comparado con el tricloruro de fósforo y cloruro de tionilo. Los dicloruros **26** y **28** fueron obtenidos con rendimientos casi cuantitativos.

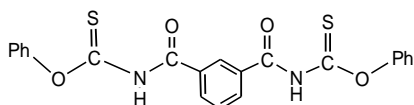
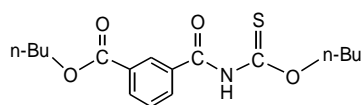
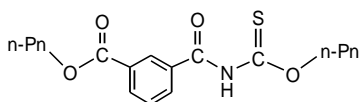
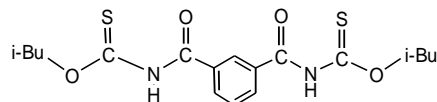
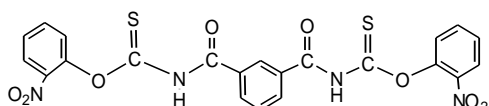
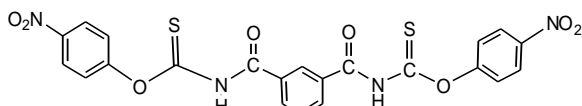
3.2. Preparación del diisotiocianato de tereftaloilo, **29** y diisotiocianato de isoftaloilo, **30**

Para obtener el diisotiocianato de tereftaloilo, **29**, y diisotiocianato de isoftaloilo, **30**, se hizo reaccionar los dicloruros de tereftaloilo, **26**, y de isoftaloilo, **28**, con NH_4NCS , de acuerdo al método 2.2.2. Los productos fueron obtenidos con rendimientos casi cuantitativos.

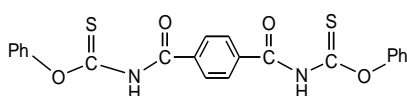
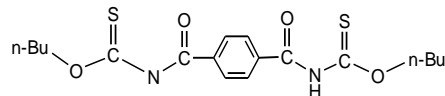
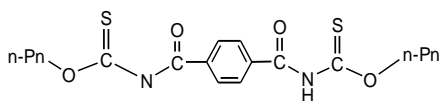
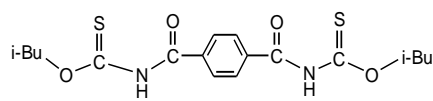
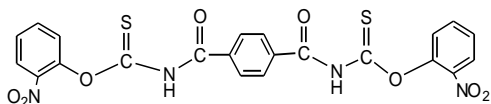
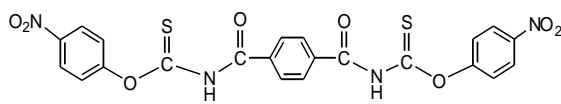
3.3 Obtención de los aroiltiouretanos derivados del ácido isoftáltico y terfáltico

Los isoftaloiltiouretanos **31a–f** y los tereftaloiltiouretanos **32a–f**, se obtuvieron siguiendo el método descrito en 2.2.3. En la Fig. 9 se presentan las fórmulas y los nombres sistemáticos de los aroiltiouretanos sintetizados. Los puntos de fusión y los rendimientos de los productos obtenidos se muestran en la Tabla 1.

ISOFTALOILTIURETANOS

N - isoftaloilthiocarbamato de fenilo, **31a**N - isoftaloilthiocarbamato de n-butilo, **31b**N - isoftaloilthiocarbamato de n-pentilo, **31c**N - isoftaloilthiocarbamato de isobutilo, **31d**N - isoftaloilthiocarbamato de o-nitrofenilo, **31e**N - isoftaloilthiocarbamato de p-nitrofenilo, **31f**

TEREFTALOILTIURETANOS

N - tereftaloilthiocarbamato de fenilo, **32a**N - tereftaloilthiocarbamato de n-butilo, **32b**N - tereftaloilthiocarbamato de n-pentilo, **32c**N - tereftaloilthiocarbamato de isobutilo, **32d**N - tereftaloilthiocarbamato de o-nitrofenilo, **32e**N - tereftaloilthiocarbamato de p-nitrofenilo, **32f**Fig. 9. Aroiltiuretanos **31a-f** y **32a-f**, derivados de los ácidos tereftálico e isoftálico

3.3.1 Espectros IR de los diisoftaloiltiuretanos y ditereftaloiltiuretanos

Se presentan los espectros IR de algunos isoftaloiltiuretanos y tereftaloiltiuretanos representativos. Los espectros IR de los isoftaloiltiuretanos **31c**, **31d** y **31f** y de los tereftaloiltiuretanos **32c**, **32d** y **32f**, se presentan en las Figs. 10 – 15, respectivamente. Los valores de las principales bandas de estiramiento de los espectros IR de los isoftaloiltiuretanos **31c**, **31d** y **31f** y de los tereftaloiltiuretanos **32c**, **32d** y **32f**, se muestran en las Tablas 2 y 3, respectivamente

Tabla 1 Propiedades físicas de los isoftaloiltiuretanos y tereftaloiltiuretanos

Producto	Punto de fusión °C	Rendimiento %	Producto	Punto de fusión °C	Rendimiento
31a	224,6	4,6	32a	224,8	7,6
31b	200,5	60,6	32b	199,5	54,6
31c	202,4	51,1	32c	201,3	45,3
31d	203,3	34,5	32d	202,4	30,6
31e	220,4	8,4	32e	220,6	5,6
31f	220,2	7,1	32f	220,2	8,4

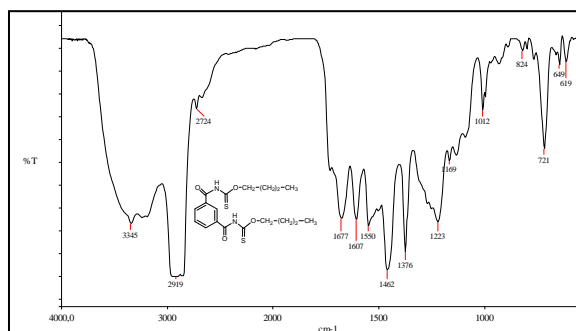
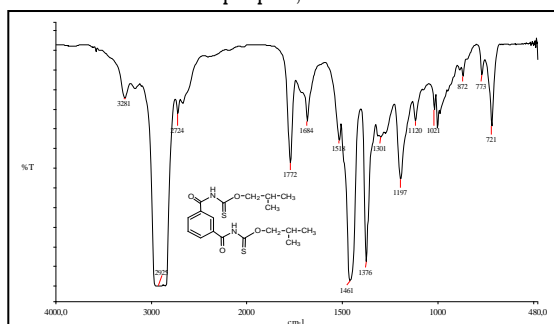
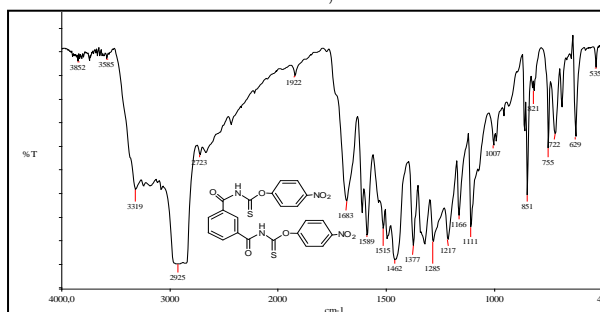
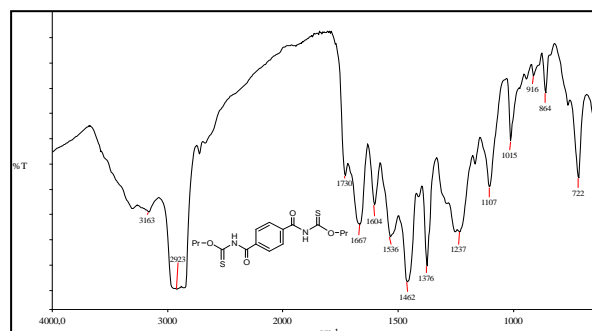
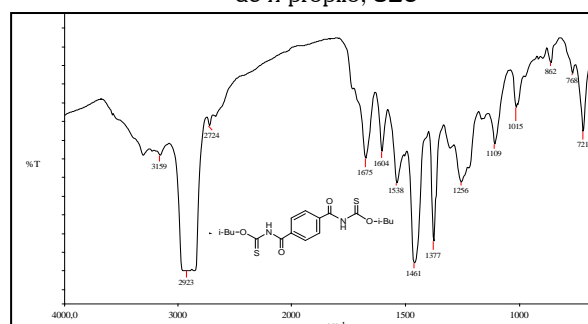
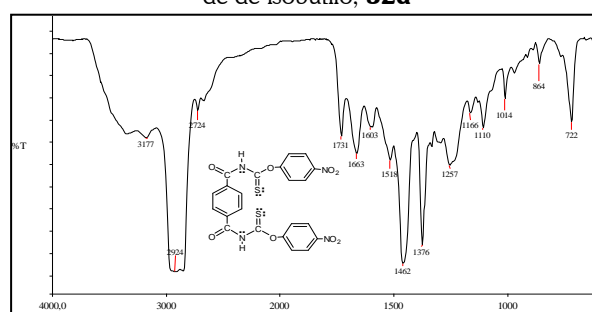
Fig. 10. Espectro infrarrojo del isoftaloiltiurea derivado de *n*-propilo, **31c**Fig. 11. Espectro infrarrojo del isoftaloiltiurea derivado de isobutilo, **31d**Fig. 12. Espectro infrarrojo del isoftaloiltiurea derivado de *p*-nitrofenilo, **31f**Fig. 13. Espectro infrarrojo del tereftaloiltiurea derivado de *n*-propilo, **32c**Fig. 14. Espectro infrarrojo del tereftaloiltiurea derivado de isobutilo, **32d**Fig. 15. Espectro infrarrojo del tereftaloiltiurea derivado de *p*-nitrofenilo, **32f**

Tabla 2. Bandas de Estiramiento de los Espectros IR de los Isoftaloiltiuretanos

Compuesto	Grupo Funcional							
	-NH-	CH Aromático	CH Alifático	C=O	C=C	C-N	C-O	C=S
Isoftaloilditiocarbamato de pentilo, 31c	3 345 (w)	3 100 - 3 000 (w)	2 919 (s)	1 677 (s)	1 550 (s)	1 223 (m)	1 169 (w)	1 140 (w)
Isoftaloilditiocarbamato de isobutilo, 31d	3 281 (w)	3 100 - 3 000 (w)	2 925 (s)	1 772 (s)	1 518 (w)	1 197 (m)	1 120 (w)	1 021 (w)
Isoftaloilditiocarbamato de <i>p</i> -nitrofenilo, 31f	3 319 (w)	3 100 - 3 000 (w)	-	1 683 (s)	1 589 (s)	1 217 (m)	1 166 (w)	1 111 (w)

Todas las señales de absorción se encuentran en unidades de frecuencia (cm^{-1}), donde str(s): banda de alta intensidad, str(m): banda de mediana intensidad y str(w): banda de baja intensidad.

Tabla 3. Bandas de Estiramiento de los Espectros IR de los tereftaloilditiuretanos.

Compuesto	Grupo Funcional							
	-NH-	CH Aromático	CH Alifático	C=O	C=C	C-N	C-O	C=S
Tereftaloilditiocarbamato de pentilo, 32c	3 314 (w)	3 100 - 3 000 (w)	2 922 (s)	1 667 (s)	1 536 (m)	1 255 (m)	1 107 (w)	1 015 (w)
Tereftaloilditiocarbamato de isobutilo, 32d	3 265 (w)	3 100 - 3 000 (w)	2 923 (s)	1 675 (s)	1 538 (m)	1 256 (m)	1 109 (m)	1 015 (w)
Tereftaloilditiocarbamato de <i>p</i> -nitrofenilo, 32f	3 282 (w)	3 100 - 3 000 (w)	-	1 663 (s)	1 518 (s)	1 257 (m)	1 110 (w)	1 014 (w)

Todas las bandas de absorción se encuentran en unidades de frecuencia (cm^{-1}). Donde (s): banda de alta intensidad, (m): banda de mediana intensidad y (w): banda de baja intensidad.

3.4. Lixiviación de minerales de oro

Inicialmente se preparó una suspensión de oro a 2 577 ppm, la cual fue utilizada en el proceso de lixiviación con los compuestos orgánicos sintetizados. De los doce compuestos sintetizados, se tomaron como muestra representativa tres isoftaloiltiuretanos y tres tereftaloiltiuretanos. La lixiviación se realizó durante 28 horas, a valores de pH: 1, 2 y 3, ajustando dichos valores con ácido sulfúrico concentrado o solución de cal, tomándose luego, muestras cada cuatro horas para su evaluación mediante espectrometría de absorción atómica.

Tabla 4. Lixiviación de solución de oro con isoftaloilditiocarbamato de *n*-pentilo, **31c**

pH	Tiempo (h) - Extracción de oro (mg/L)								
	0	2	4	8	12	16	20	24	28
1	7,758	5,541	4,905	4,793	3,73	3,842	2,105	1,025	4,022
2	6,518	5,07	4,982	4,732	4,341	4,595	5,442	6,002	5,566
3	6,833	5,697	5,705	5,655	4,518	5,436	5,874	6,235	6,783

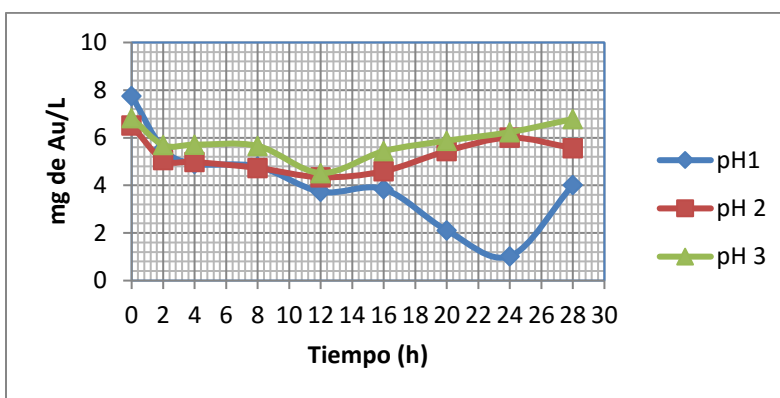


Fig. 16. Lixiviación de solución de oro con isoftaloilditiocarbamato de *n*-pentilo, **31c**

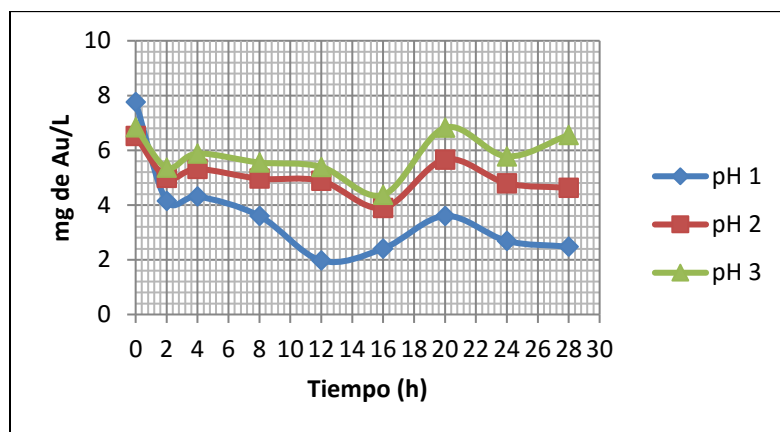


Fig. 17. Lixiviación de solución de oro con isoftaloilditiocarbamato de isobutilo, **31d**

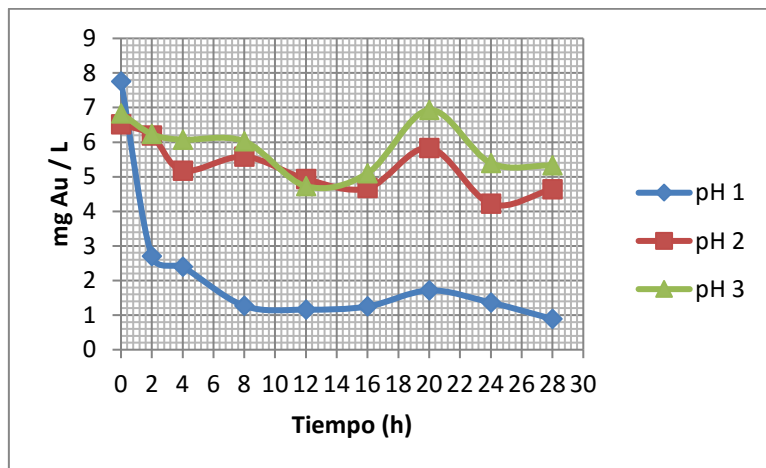


Fig. 18. Lixiviación de solución de oro con isoftalolditiocarbamato de *p*-nitrofenilo, **31f**

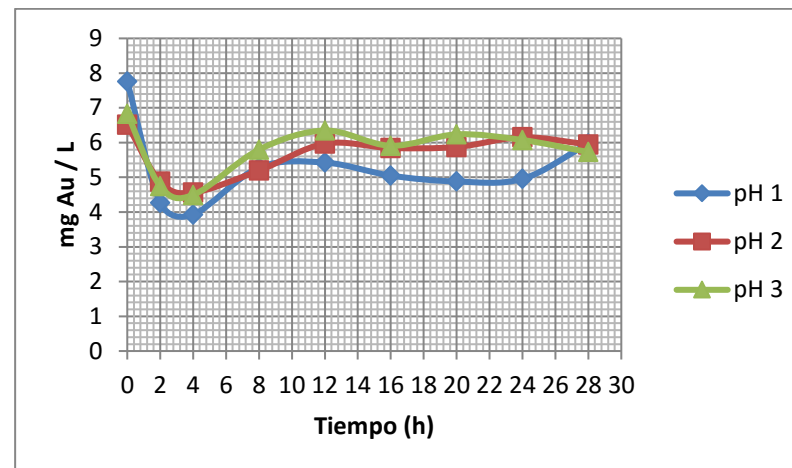


Fig. 20. Lixiviación de solución de oro con tereftalolditiocarbamato de *n*-pentilo, **32c**

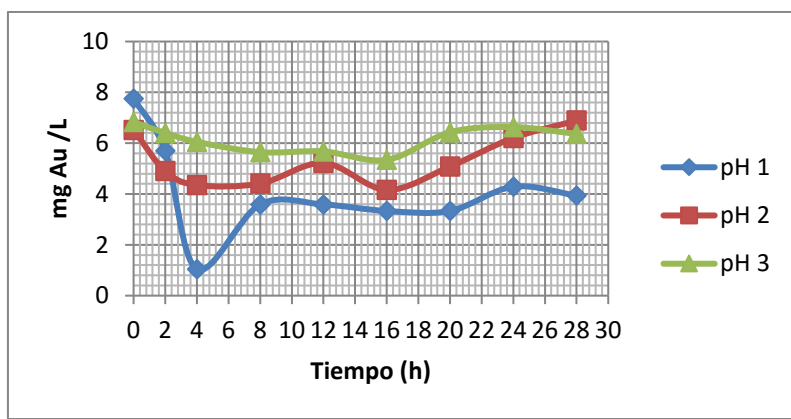


Fig. 19. Lixiviación de mineral de oro con tereftalolditiocarbamato de isobutilo, **32d**

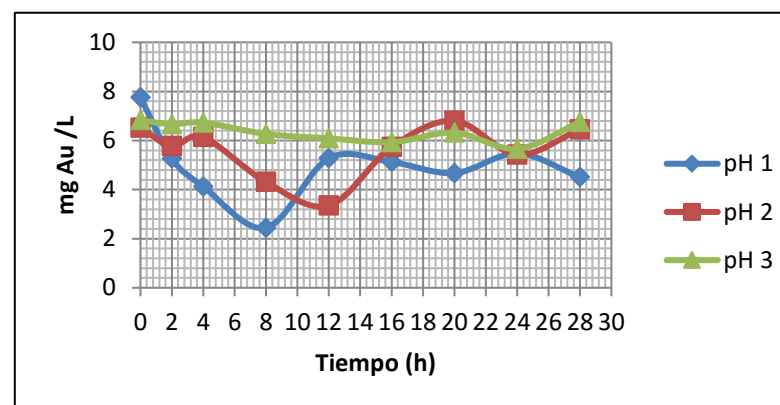


Fig. 21. Lixiviación de solución de oro con tereftalolditiocarbamato de *p*-nitrofenilo, **32f**

Los resultados de los ensayos de lixiviación de mineral de oro con isoftaloilditiocarbamato de *n*-pentilo, **31c** se presentan en la Tabla 4 y se grafican en la Fig. 16. Se observa que, a diferencia de la lixiviación con cianuro de sodio, el proceso se realiza en medio ácido. Los mejores resultados se obtienen a pH 1,0 y en 24 horas de extracción, correspondiendo a 6,235 mg Au/L.

Los resultados de de la lixiviación de mineral de oro con los otros isoftaloilditiocarbamatos **31d** y **31f** se presentan en las Figs. 17 y 18, y los correspondientes a los tereftaloilditiocarbamatos **32c**, **32d** y **32f** se muestran en las Figs. 19 – 21. Los valores logrados son similares a los obtenidos para el isoftaloilditiocarbamato de *n*-pentilo, **31c**.

IV. DISCUSIÓN

4.1. Síntesis de isoftaloiltiuretanos y tereftaloiltiuretanos

La preparación de los isoftaloiltiuretanos y tereftaloiltiuretanos ofrece cierto grado de dificultad debido a que se requiere tiempos de reacción superiores a 1 hr. En la Tabla 1 se reporta los rendimientos que se refieren a los productos recristalizados y son bajos debido a la formación de subproductos y las pérdidas ocurridas durante la purificación, observándose menores valores con los derivados del ácido tereftálico, que oscilan entre 4,6 y 60,6 %.

El elevado punto de fusión de las tereftaloiltiuretanos se debe principalmente al alto peso molecular de estos compuestos.

4.2. Mecanismos de reacción

La formación de los dicloruros de tereftaloilo y de isoftaloilo, mediante reacción de los correspondientes ácidos dicarboxílicos con pentacloruro de fósforo, procede por el mecanismo descrito por Clayden (2012: 215) y que se ilustra esquemáticamente en la Fig. 22.

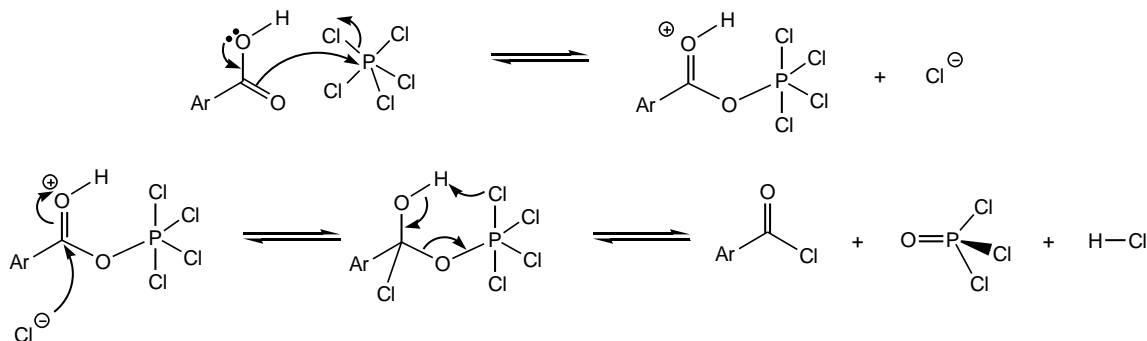


Fig. 22. Mecanismo de reacción de la formación de los dicloruros de tereftaloilo, **26**, e isoftaloilo, **28**

Los diisotiocianatos de tereftaloilo, **29**, y de isoftaloilo, **30**, se forman a partir de los dicloruros de tereftaloilo, **26**, e isoftaloilo, **28** por reacción con tiocianato de amonio, mediante un mecanismo de adición – eliminación, que se muestra esquemáticamente en la Fig. 23.

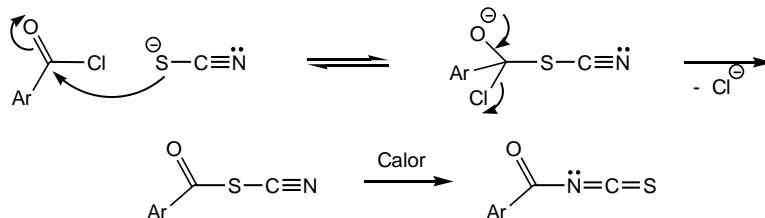


Fig. 22. Mecanismo de reacción de la formación de los isotiocianatos de tereftaloilo, **29**, e isoftaloilo, **30**

De acuerdo al mecanismo de reacción, el ion tiocianato, bajo condiciones de control cinético y actuando como un nucleófilo-S, se adiciona al carbono carbonílico del haluro de ácido para formar un intermediario tetragonal. La eliminación del ion cloruro permite la formación del correspondiente aciltiocianato que, por efecto del calor, se reordena al acilisotiocianato, que es el producto termodinámico de la reacción.

Los isoftaloiltiuretanos **31a-f** y los tereftaloiltiuretanos **32a-f**, mostrados en la Fig. 9, se obtienen mediante adición nucleofílica de los grupos hidroxilo sobre los grupos isotiocianato, tal como se ilustra en la Fig. 23. Inicialmente, el oxígeno de un grupo hidroxilo, mediante uno de sus pares de electrones sin compartir, ataca nucleofílicamente al doble enlace carbono – azufre, para formar el ión dipolar tetraédrico, el cual se tautomeriza, por migración de un protón, para convertirse en el imino-tiol. Un nuevo reordenamiento, mediante el cual se transfiere el hidrogeno del azufre hacia el átomo más básico de nitrógeno, conduce a la formación de los aroiltiuretanos.

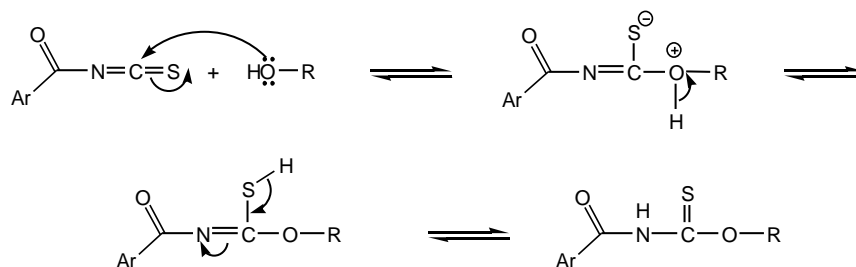


Fig. 23. Mecanismo de reacción de formación de los isoftaloiltiuretanos **31a-f** y los tereftaloiltiuretanos **32a-f**

4.3. Caracterización estructural mediante espectroscopía IR

En la Tabla 2, se muestra los valores de las frecuencias en cm^{-1} , para los principales grupos funcionales presentes en estos compuestos. Se encontró que el grupo -NH- , absorbe entre 3 281 y 3 345 cm^{-1} , valores que se encuentran dentro de los rangos esperados (Pretsch, 2009).

Los enlaces C-H aromáticos tienen valores de absorción que varía entre 3 100 y 3 000 cm^{-1} ; en algunos espectros no se observan claramente estas señales debido a que están solapados por las señales de los enlaces C-H pertenecientes al nujol.

Las señales de estiramiento de los enlaces C-H alifáticos son observadas a la derecha de 3 000 cm^{-1} , como bandas de fuerte intensidad, probablemente están incrementadas por las señales C-H pertenecientes al nujol.

También se puede observar la señal característica del enlace C=O alrededor de 1 677 cm^{-1} . Dicha señal se encuentra desplazada a la derecha por efecto de conjugación con el anillo aromático. De manera semejante, ocurre con el grupo C=C, que muestra una banda de estiramiento desplazada ligeramente a la derecha.

El enlace C-N absorbe entre un rango de 1 197 - 1 223 cm^{-1} , siendo una señal de intensidad media. Más a la derecha de esta señal se ubica la banda de absorción del enlace C-O, el cual se muestra normalmente como una señal media. Normalmente, estas bandas tienen un rango de absorción amplio ubicado entre 1 300 y 1 000 cm^{-1} . Cabe resaltar que el enlace C=S es menos polar que el enlace C=O, a causa de que su enlace es más débil. Debido a esto, su banda de absorción no es tan intensa y absorbe a una menor frecuencia (1 140 y 1 021 cm^{-1}).

Los grupos metileno y metilo presentan absorciones alrededor de 1 450 y 1 380 cm^{-1} . Estas están superpuestas con las bandas de estiramiento de los grupos metileno y metilo también presentes en el

nujol. Para el caso del isoftaloilditiocarbamato de *p*-nitrofenilo se observan dos señales características de este grupo, la primera a $1\,515\text{ cm}^{-1}$ y una segunda a $1\,285\text{ cm}^{-1}$, las cuales se desplazan ligeramente a una frecuencia más baja que su valor nominal ($1\,520$ y $1\,345\text{ cm}^{-1}$).

La Tabla 3 muestra las bandas de absorción de los tereftaloilditiouretanos sintetizados, presentando las señales de estiramiento de los principales grupos que los caracterizan (Pretsch, 2009).

Las señales de estiramiento del enlace N–H se muestran alrededor de $3\,269$ y $3\,314\text{ cm}^{-1}$. Todas estas señales son de muy baja intensidad, solapadas en algunos casos por las bandas de los enlaces C–H aromáticos. Se encuentran también las señales de C–H aromáticos, muy pegadas a las señales de estiramiento de los enlaces C–H alifáticos, presentes en la mayoría de compuestos. Así como en otros casos se encuentran solapadas con las señales emitidas por los enlaces C–H alifáticos del nujol. El grupo C=O muestra una señal de alta intensidad ubicada alrededor de $1\,670\text{ cm}^{-1}$, el cual coincide con el valor nominal de absorción de dicho enlace.

Las bandas de absorción pertenecientes a los enlaces C–N, C–O y C=S se encuentran dentro de sus ubicaciones normales de frecuencia ($1\,300$ a $1\,000\text{ cm}^{-1}$) y en algunos casos desplazados hacia la derecha por efecto de conjugación con otros grupos funcionales. Para el caso especial del tereftaloilditiocarbamato de *p*-nitrofenilo se observan dos señales medianamente bajas ($1\,603$ y $1\,320\text{ cm}^{-1}$), las cuales pertenecen al grupo nitro, solapada por la presencia del metileno y metilo presentes en el nujol.

4.4. Lixiviación de minerales de oro

El análisis de los resultados indica que en la lixiviación de soluciones de oro con los aroiltiuretanos, de manera general la extracción del metal se incrementa con el transcurso del tiempo. Por otro lado, la capacidad de lixiviación aumenta con la disminución del pH. Los mejores resultados se obtienen a valores de pH comprendidos entre 1 y 2. Estos resultados contrastan con el uso del cianuro como agente de lixiviación, que suele funcionar a valores alcalinos de pH.

Los valores de extracción de oro con los aroiltiuretanos sintetizados en el presente trabajo son moderados, si se les compara con el obtenido para la lixiviación con cianuro de sodio, que asciende a $15,5\text{ mg Au/L}$ para un periodo de 22 horas (Quilcat, 2007).

Sin embargo, los productos obtenidos en el presente trabajo no presentan los problemas de contaminación ambiental que se relacionan con dicha sal. Además los aroiltiuretanos presentan la posibilidad de ser anclados químicamente a una matriz polimérica inerte con posibilidad de formación de resinas de intercambio iónico regenerables, lo que constituye el objetivo de una siguiente investigación. Tal posibilidad no existe en el caso del cianuro.

V. CONCLUSIONES

1. La reacción entre el ácido isoftálico y tereftálico con el pentacloruro de fósforo permitió obtener los cloruros de isoftaloilo y de tereftaloilo con rendimientos casi cuantitativos.
2. Los haluros de ácido sintetizados, son compuestos cristalinos de color blanquecino que se caracterizan por su elevada reactividad.
3. Se obtuvieron los respectivos isotiocianatos mediante reacción de los haluros de ácido aromáticos con el tiocianato de amonio, también con rendimientos casi cuantitativos.
4. Los aroiltiuretanos obtenidos, se presentan como polvos de color amarillo, con puntos de fusión elevados que van desde $199,5 - 220,6^\circ\text{C}$ y rendimientos en un rango de $4,6$ y $60,6\%$.
5. Los análisis por espectroscopía IR de los productos intermedios y finales muestran la presencia de los principales grupos funcionales, lo que confirma la estructura de los mismos.
6. En las pruebas hidrometalúrgicas, se determinó que los aroiluretanos muestran mayor capacidad para lixiviar minerales de oro a valores de pH entre 1 y 2.

7. Los valores de extracción de oro con los aroiltiuretanos sintetizados en el presente trabajo son moderados, si se les compara con el obtenido para la lixiviación con cianuro de sodio.
8. A pesar de su menor capacidad lixivante, los productos obtenidos en el presente trabajo no presentan los problemas de contaminación ambiental inherentes al cianuro de sodio.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACEVEDO, M. 2006. **Síntesis de Acilureas y Aciltiureas Poliméricas de Potencial Aplicación Hidrometalúrgica a partir de Ácidosdicarboxílicos y diaminas Aromáticas**. Tesis para optar el Título de Ingeniero Químico, UNT, Trujillo, Perú.
- ASCOY, D. y ESQUIVEL, H. J. 2005. **Síntesis de Aciltiuretanos de Potencial Aplicación Hidrometalúrgica a partir de Ácidos Aromáticos y Compuestos Hidroxilados**. Tesis para optar el Título de Ingeniero Químico, UNT, Trujillo, Perú, Pág. 38.
- ANAYA, Y. 1996. **Síntesis del Ligando 1,1-Dietanol-3-benzoiltiurea y su Complejo de Cobre (II)**. Tesis para optar el Título de Químico, UNMSM, Lima, Perú.
- ANGULO, C., J.; ANAYA M., F. 1995. **Evaluación de benzoiltiureas como extractantes de oro y plata**. XIX Congreso Peruano de Química, Lima, Perú.
- CLAYDEN, J., GREEVES, N. AND WARREN STUART. 2012. **Organic Chemistry**. 2nd ed. Oxford University Press. New York. PP. 215
- GÖNEN, N., KORPE, E., YILDIRIM y M. E. SELENGIL, U. 2006. **Leaching and CIL processes in gold recovery from refractory ore with thiourea solutions**. *Minerals Engineering*. Doi: 10.1016/J. minening. 2006.11.003 (Science Direct).
- JOHN, M. and IAIN, HOUSE. 1993. **The Chemistry of Gold Extraction**. Editorial Ellis Horwood, Grain Britain, pp. 53-62.
- LACOSTE, P., BOUCHET, G.D. y GHALI, E. 1998. **Thiourea Leaching of a cooper-gold ore using statistical desing**. *Hidrometallurgy*, **47** : 189 – 203.
- MURTHY, D.S.R., Vinod, K. y Rao, K. V. 2003. **Extraction of gold from an lindian low-grade refractory gold are though physical beneficiation and thiourea leaching**. *Hidrometallurgy*, **68** : 125-130.
- OLAYA Z. A. 2007. **Avances en el sistema de lixiviación de oro con tiocianato en medio ácido**. *Revista Minería & Medioambiente*, **10**, 20-27.
- ÖRGÜL, S. and ATALAY, Ü. (2002): "Reaction chemistry of gold leaching in thiourea solution for a turkish gold ore". *Hidrometallurgy*. 67 : 71-77.
- PRETSCH, E., BÜHLMANN, P. and BADERTSCHER, M. 2009. **Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data**. 4th ed. Springer Verlag. Berlin
- QUILCAT, V. 2007. **Síntesis de Poliaciltiureas y Poliaciltiuretanos de Potencial Aplicación Hidrometalúrgica a partir de Ácidos Dicarboxílicos Aromáticos**. Tesis para optar el Grado de Doctor en Ciencias, UNT, Trujillo, Perú. Págs. 51, 52.
- SABANA, R. 1998. **Síntesis de compuestos 1,3-diaril-1,3-dicarbonil -propano. Complejación con zinc y efecto cinético del grupo Nitro**. Tesis para optar el Grado de Maestro en Ciencias Químicas, UNT, Trujillo, Perú.